

**Synthese homokonjugierter Polyene:  
2,4-Dimethylenbicyclo[3.2.0]oct-6-en und  
2,5-Dimethylenbicyclo[4.2.0]non-7-en<sup>1</sup>**

Kurze Mitteilung

**Hans-Dieter Martin\*** und **Constanze Heller**

Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg,  
D-8700 Würzburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 2. August 1979. Angenommen 16. August 1979)

*Synthesis of Homoconjugated Polyenes: 2,4-Dimethylenbicyclo[3.2.0]oct-6-ene  
and 2,5-Dimethylenbicyclo[4.2.0]non-7-ene<sup>1</sup> (Short Communication)*

The synthesis of the two homoconjugated trienes has been achieved by cleavage of the strained  $\sigma$ -bonds of suitable cyclopropane and cyclobutane precursors. Ionization energies are discussed.

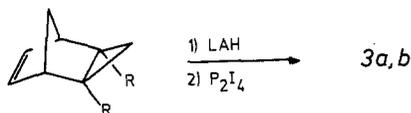
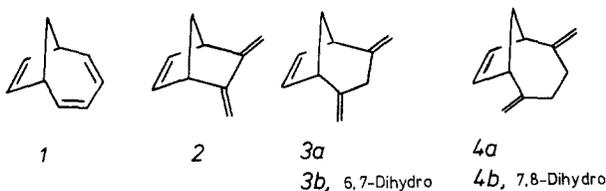
(*Keywords: Homoconjugated polyenes; Small ring cleavage; Exo-methylene compounds*)

Während in homokonjugierten Polyenen wie Norbornadien und 1,4,7-Cyclononatrien transannuläre Wechselwirkungen chemisch und spektroskopisch deutlich nachweisbar sind<sup>2</sup>, zeigen die vergleichbaren Triene **1**<sup>2</sup> und **2**<sup>3</sup> keine Anzeichen von Homokonjugation. Als Ursache wurde die ausgeprägte Konjugation im Butadien-Teil der Molekel angeführt, die trotz einer geometrisch vorteilhaften Anordnung zu der transannulären Doppelbindung aus energetischen Gründen eine Wechselwirkung nicht in Erscheinung treten läßt<sup>2,3</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese der Triene **3 a** und **4 a**, in denen durch Separation der Butadien- $\pi$ -Bindungen der transannular-konjugierende Charakter wieder verstärkt auftreten könnte.

Reduktion des aus Norbornadien-Diester durch Diazomethan-addition und anschließende Photolyse erhaltenen Cyclopropan-diester **5 a** mit  $\text{LiAlH}_4$  ergibt das Diol **6 a**<sup>4</sup>. Setzt man eine Lösung von  $\text{P}_2\text{I}_4$  in  $\text{CS}_2$  mit **6 a** in Pyridin um (10 h)<sup>5</sup>, so läßt sich eine außerordentlich zur Polymerisation neigende Substanz isolieren (15%), die durch die analy-

tischen und spektralen Daten als **3a** ausgewiesen ist und nur bei  $-196^\circ\text{C}$  einige Zeit haltbar ist [MS (70 eV):  $m/e = 132$  (2%,  $M^+$ ), 117 (13%,  $M-\text{CH}_3$ ), 91 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 90 MHz):  $\delta = 1,55$  (d; 1 H), 2,20 (quint; 1 H), 2,70 (d; 1 H), 3,10—3,40 (dm, quint; 3 H), 4,50 (m; 2 H), 4,68 (t; 2 H), 5,95 (m; 2 H)]. Analog wird über den



**5a**, R =  $\text{COOCH}_3$

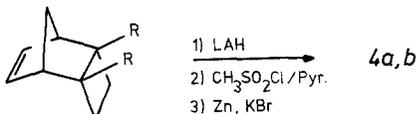
**6a**, R =  $\text{CH}_2\text{OH}$

**5b**, R =  $\text{COOCH}_3$

**6b**, R =  $\text{CH}_2\text{OH}$

6,7-Dihydro

6,7-Dihydro



**7a**, R =  $\text{COOCH}_3$

**8a**, R =  $\text{CH}_2\text{OH}$

**9a**, R =  $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$

**7b**, R =  $\text{COOCH}_3$

**8b**, R =  $\text{CH}_2\text{OH}$

**9b**, R =  $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$

7,8-Dihydro

7,8-Dihydro

7,8-Dihydro

hydrierten Diester **5b** (Sdp.  $78^\circ\text{C}/0,05$  Torr) und das Diol **6b** (Schmp.  $90-91^\circ\text{C}$ , aus  $\text{CHCl}_3$ ) das in der 6,7-Position gesättigte Dien **3b** dargestellt [MS (70 eV):  $m/e = 134$  (5%,  $M^+$ ), 91 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 90 MHz):  $\delta = 1,30-2,00$  (m; 6 H), 2,60—2,80 (m; 3 H), 3,00 (d, quint; 1 H), 4,40 (t; 2 H), 4,51 (t; 2 H)].

Durch *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien mit Cyclobuten-1,2-dicarbonsäuredimethylester wird **7a** erhalten<sup>6</sup>.

Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ergibt **8a**, das über das Methansulfonat **9a** (Schmp.  $112^\circ\text{C}$ ) mit aktiviertem Zink und KBr in *DMSO*<sup>7</sup> zu **4a** umgesetzt wird (35%) [MS (70 eV):  $m/e = 146$  (71%,  $M^+$ ), 91 (100%,

$C_7H_7^+$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ , 60 MHz):  $\delta = 1,90$  (m; 2 H), 2,25 (m, eng; 4 H), 3,35 (dm; 2 H), 4,60 (m; 4 H), 5,65 (m; 2 H)]. Hydrierung von **7 a** mit  $N_2H_4/H_2O_2$  führt zu **7 b** (Schmp. 40 °C), dessen Reduktion mit  $LiAlH_4$  **8 b** ergibt (Schmp. 163 °C). Das Dimesylat **9 b** (Schmp. 83 °C) reagiert mit Zink/ $KBr^7$  zu **4 b** (15%) [MS (70 eV):  $m/e = 148$  (2%,  $M^+$ ), **91** (100%,  $C_7H_7^+$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ , 60 MHz):  $\delta = 1,4$ —1,7 (m; 6 H), 2,30 (s; 4 H), 2,98 (m; 2 H), 4,63 (m; 4 H)].

Die photoelektronenspektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien von **3 a** ( $IP_{1,v} = 8,98$ ,  $IP_{2,v} = 9,16$ ,  $IP_{3,v} = 9,32$  eV) und **4 a** ( $IP_{1,v} = 8,90$ ,  $IP_{2,v} \approx IP_{3,v} = 9,25$  eV) liegen in einem vergleichsweise engen Bereich und unterscheiden sich damit deutlich von den Aufspaltungen der Triene **1** und **2**. Die Daten des 5-Methylenbornens ( $IP_{1,v} = 8,93$ ,  $IP_{2,v} = 9,31$  eV)<sup>8</sup> belegen, daß die transannuläre Homokonjugation in **3 a** und **4 a** von ähnlicher Größenordnung ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für Unterstützung gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> Kleine und mittlere Ringe, 35. Mitt.; 34. Mitt.: *H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze und V. Bonacic-Koutecky*, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- <sup>2</sup> *P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **53**, 1425 (1970).
- <sup>3</sup> *P. Asmus und M. Klessinger*, Tetrahedron **30**, 2477 (1974).
- <sup>4</sup> *T. Toda, K. Nakano, A. Yamae und T. Mukai*, Tetrahedron **31**, 1597 (1975).
- <sup>5</sup> *H. Kessler und W. Ott*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1383; *T. Hanafusa, S. Imai, K. Ohkata, H. Suzuki und Y. Suzuki*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 73.
- <sup>6</sup> *D. Bellus, K. v. Bredow, H. Sauter und C. D. Weis*, Helv. Chim. Acta **56**, 3004 (1973).
- <sup>7</sup> *P. S. Wharton und G. O. Spessard*, J. Org. Chem. **37**, 550 (1972).
- <sup>8</sup> *S. A. Cowling, R. A. W. Johnstone, A. A. Gorman und P. G. Smith*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 627.